Ueber

# Lävulosecarbonsäure

## und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**philosophischen Facultät**

der Universität Basel

vorgelegt von

**Georg Düll**

aus Rüdenhausen (U. Fr.).

**München.**

Buchdruckerei von Julius Fuller, Hundskugel 3.

1890.

Ueber

# Lävulosecarbonsäure

## und einige ihrer Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**philosophischen Facultät**

der Universität Basel

vorgelegt von

**Georg Düll**

aus Rüdenhausen (U. Fr.).

München.

Buchdruckerei von Julius Fuller, Hundskugel 3.

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0150

Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. KILIANI, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Aus der Thatsache, dass die Lävulose weder bei der Einwirkung von Brom noch bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff im Molekül liefert, [1]) hatte KILIANI schon im Jahre 1880 den Schluss gezogen, dass die Lävulose eine Ketongruppe enthalten müsse. Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Verhalten der natürlichen Zuckerarten zu Blausäure konnte er dann die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bestätigen, indem er zeigte, dass bei der Addition von Blausäure zu Lävulose und Verseifung des Produktes eine Hexahydroxyheptylsäure mit anormaler Kohlenstoffkette entsteht; denn die fragliche, von ihm Lävulosecarbonsäure genannte, Säure liefert bei der Reduktion mit conc. Jodwasserstoffsäure Methyl-n-butylessigsäure. Hieraus ergeben sich folgende Constitutionsformeln:

| Methylbutylessigsre. | Lävulosecrbnsre. | Lävulose[2]) |
|---|---|---|
| $CH_3$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$ |
| \| | \| | \| |
| $CH—COOH$ | $COHCOOH$ | $CO$ |
| \| | \| | \| |
| $CH_2$ | $CHOH$ | $CHOH$ |
| \| | \| | \| |
| $CH_2$ | $CHOH$ | $CHOH$ |
| \| | \| | \| |
| $CH_2$ | $CHOH$ | $CHOH$ |
| \| | \| | \| |
| $CH_3$ | $CH_2OH$ | $CH_2OH$. |

Von den zahlreichen Glycosecarbonsäuren, welche in den letzten Jahren nach KILIANI'S Methode dargestellt wurden, ist

---

[1]) Ann. Chem Pharm. 205175

[2]) Die neuesten interessanten Beobachtungen von ERWIG und KÖNIGS (Berichte XXIII. 672) machen es allerdings wahrscheinlich, dass die Lävulose als solche die in obiger Formel angenommene und bei den meisten Reaktionen unzweifelhaft in Wirkung tretende Ketongruppe gewissermassen im latenten Zustande enthält: $CH_2OH{\cdot}CH{\cdot}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}COH{\cdot}CH_2OH{\cdot}$
$|_____O_____|$

die Lävulosecarbonsäure wohl diejenige, deren Derivate am wenigsten eingehend untersucht wurden und zwar wegen der Schwierigkeit der Darstellung.

Herr Professor KILIANI beauftragte mich nun, diese Lücke auszufüllen, d. h. zuerst die Darstellung möglichst zu verbessern und dann die Derivate der Säure genauer zu untersuchen. Von letzteren musste in erster Linie das Hydrazid von Interesse sein, da mit dessen Hülfe möglicher Weise die Darstellung der Lävulosecarbonsäure etwas vereinfacht werden konnte. Da bis jetzt von derselben noch keine krystallisirten Salze hergestellt worden sind, musste weiterhin die Einwirkung von Ammoniak von hoher Bedeutung sein, indem es hierdurch gelingen konnte, ein charakteristisches Ammoniakderivat zu gewinnen.

Zuletzt schien es noch besonders interessant, die Oxydation mittelst Salpetersäure zu studiren.

## I. Darstellung von Lävulosecarbonsäure.

Wie KILIANI schon in früheren Versuchen[1]) dargelegt hat, gelingt es nicht, aus dem billigen Invertzucker direkt Lävulosecyanhydrin zu gewinnen. Auch ich benützte deshalb als Ausgangsprodukt das teurere Inulin und verwandelte dasselbe nach dem einfachen Verfahren von HOENIG[2]) in Lävulose.

### Darstellung von Lävulose.

Man stellt aus einer abgewogenen Menge Inulin (es wurden 500 g. auf einmal verarbeitet) mit Hülfe einer $^1/_2$prozentigen Schwefelsäure eine Mischung her, die 18—20 % Kohlenhydrat enthält. Die breiige Masse wird in einer Schale auf kochendem Wasserbad unter Umrühren erhitzt; nach kurzer Zeit ist das Inulin gelöst, binnen höchstens 1 Stunde ist die Invertirung beendet. Die schwach gefärbte Lösung wird sogleich zur genauen Entfernung der Schwefelsäure mit der entsprechenden Menge Baryumcarbonat versetzt, heiss filtrirt und auf dem Wasserbad langsam zum Syrup eingeengt. Die Concentration ist soweit durchzuführen, dass derselbe noch 25—30 % Wasser enthält; auf diese Weise hergestellt, zeigt er sich am besten für die weitere Verarbeitung auf das Additionsprodukt mittelst Blausäure geeignet. Die Ausscheidung der Schwefelsäure führt man vollständig durch, so dass im erhaltenen hellgelb gefärbten Syrup nur eine geringe Spur von Baryum nachzuweisen ist.

### Versuche zur direkten Ueberführung des Zuckers in die Carbonsäure.

Ich hoffte, direkt aus Lävulose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und darauf folgende Verseifung des Reaktionsproduktes mit Barythydrat ohne Isolirung des Cyanhydrins die gesuchte Säure darzustellen, in ähnlicher Art, wie es KILIANI bei der Gewinnung von Dextrose-[1]) und Galaktose-[2])

[1]) Berichte XIX$_{221}$.
[2]) Monatshefte 1888$_{562}$.
[3]) Berichte XIX$_{769}$.
[4]) Berichte XXI$_{915}$.

carbonsäure mit so gutem Erfolge gelungen ist. Aber alle zu diesem Zwecke unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuche schlugen fehl.

Ich vermischte je 20 g. des hellgelben Zuckersyrups mit der äquivalenten Menge einer ca. 50 prozentigen Blausäure[1]) unter Zugabe eines Tropfens verdünnten Ammoniaks; die meisten Fläschchen zeigten schon nach einigen Augenblicken weisse Krystallpunkte, die langsam radial wachsen, bis die ganze Masse erstarrt ist; nach Verlauf von ca. 10 Minuten fängt dieselbe an, sich zu erwärmen, an den Wänden zeigen sich herabfliessende Tropfen von Blausäure; die Krystallmasse löst sich, am Boden beginnend, allmälig auf. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt nur eine Beschleunigung dieser Vorgänge. Bei der nun folgenden, unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion, ist es unbedingt nötig, dieselbe durch vorsichtiges Kühlen mit Wasser von Zimmertemperatur zu mässigen; je höher hiebei die Wärme steigt, desto dunkler färbt sich die zähflüssige Masse. Dieselbe gibt weder auf Blausäure noch auf Zucker eine Reaktion; sie löst sich leicht in heissem Wasser. Durch vollständige Verseifung mit der 1 1/2fachen Menge Barythydrat, Entfärbung mit Tierkohle, Fällung des Baryums und Concentration auf dem Wasserbad erhält man einen dunkelroten Syrup, der selbst nach mehrmaliger Reinigung mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether (man kann hiedurch eine grössere Menge dunkelgefärbter Schmiere entfernen) keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Man sollte nun erwarten, die entsprechende Carbonsäure, wie schon Anfangs erwähnt wurde, mittelst des später zu beschreibenden Hydrazids abscheiden zu können; aber auch dies ist nicht gelungen, da offenbar die in grosser Menge vorhandenen schmierigen Produkte die Krystallisation des an und für sich nicht so leicht gewinnbaren relativ leicht löslichen Hydrazids verhindern.

Da nun nach diesem Verfahren nichts zu erreichen war, musste ich das Prinzip der alten Methode — Darstellung von

---

[1]) Ich benützte das Produkt, erhalten durch Destillation von 500 gr. krystallisirtem Blutlaugensalz mit 350 g. engl. Schwefelsäure und 700 g. Wasser; dieselbe wurde solange fortgesetzt, bis sich keine ölig abfliessenden Streifen mehr zeigten.

reinem Cyanhydrin und Verseifung desselben durch rauchende Salzsäure — beibehalten und lediglich nur darnach trachten, die Ausführung selbst zu verbessern und zu vereinfachen.

### Darstellung von Lävulosecyanhydrin.

Bei weiteren Vorversuchen, in dieser Absicht angestellt, machte ich die schlimme Erfahrung, dass die Erstarrung des Reaktionsgemisches (der Lävulosesyrup war in diesem Falle einige Wochen alt) zu krystallisirtem Cyanhydrin von zufälligen Nebenumständen abzuhängen scheint, welche man absolut nicht in der Hand hat. Bei der vorsichtigsten Ausführung war keine Spur von Krystallbildung zu bemerken; nach längerer Zeit zeigten sich in der Masse Streifen, dieselbe wurde immer dickflüssiger und färbte sich allmälig stark rotbraun. Ein sicherer Weg, die Erstarrung zu bewirken, musste sich darin bieten, wenn schon von Anfang an der Mischung einige Krystalle festen Cyanhydrins zur Erleichterung der Krystallisation zugebracht würden.

Da mir letzteres Präparat nicht zur Verfügung stand, so blieb mir als letzter Ausweg zu dessen Erlangung nur die Verarbeitung von reiner krystallisirter Lävulose übrig; letztere liefert mit Leichtigkeit bei richtiger Ausführung eine weisse vollständig erstarrte Krystallmasse, welche, sogleich mit starkem Alkohol geschüttelt, schnell abgesaugt, mehrmals mit Alkohol gedeckt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein vollständig rein weisses Produkt darstellt.

In der That konnte ich bei weiteren Versuchen unter genauer Einhaltung der erforderlichen Bedingungen bei Einimpfung einiger Krystalle dieses Hydrins letzteres Produkt immer sicher erhalten. Ferner habe ich gefunden, dass es zur Erlangung einer guten Ausbeute an reiner krystallisirter Lävulosecarbonsäure unbedingt nötig ist, zuerst das Cyanhydrin vollständig rein zu isoliren; die direkte Verseifung des erstarrten Reaktionsproduktes mittelst Salzsäure, führte zu schlechten Resultaten, indem man einen Säuresyrup erhält, der entweder gar nicht oder doch sehr schlecht krystallisirt. Ich suchte nun, die für die Erstarrung eines leicht absaugbaren Produktes günstigsten Bedingungen festzustellen.

Lässt man den Zusatz eines Tropfen Ammoniaks weg, so tritt eine beträchtliche Verzögerung der Reaktion ein; die

Masse krystallisirt langsam binnen 3 bis 6 Stunden; das gut ausgeschiedene Produkt ist rein weiss und leicht abzusaugen; auch die Ausbeute lässt bei normalem Gang nichts zu wünschen übrig. Leider liegt hier die Gefahr sehr nahe, dass einzelne Proben doch nicht vollständig erstarren, sondern sogleich unter, anfangs kaum bemerkbarer, Wärmeentwicklung, sich verflüssigen und dunkel färben.

Letztere Gefahr meinte ich abschwächen zu können durch Ersatz des Wassers mit Alkohol, ebenfalls unter Weglassung des Ammoniakzusatzes. Binnen drei Stunden ist wieder Erstarrung eingetreten (bei Gegenwart von Ammoniak geht es nur etwas schneller); das Produkt zeigt sich bei Kühlung in Wasser sehr haltbar; erst nach weiteren 20 Stunden war in einem Falle Gelbfärbung zu bemerken. Aber immer ist die missliche Thatsache zu constatiren, dass bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel sich das Cyanhydrin in sehr feinen Krystallnadeln ausscheidet, die zwar rein weiss, aber wegen ihrer Feinheit sehr schlecht abzusaugen, also nur mangelhaft zu reinigen sind.

Nach diesen Erfahrungen schien es mir am rationellsten, die Darstellung des Lävulosecyanhydrins in folgender Weise auszuführen:

Man vermischt je 10 bis 20 g des hellgelben Zuckersyrups von der angegebenen Concentration (25 bis 30 % Wassergehalt) mit der äquivalenten Menge einer ca. 50 procentigen Blausäure, fügt einen Tropfen verdünnten Ammoniaks und einige Körnchen Cyanhydrins hinzu und stellt die luftdicht verschlossene Flasche sofort in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Cyanhydrins; sobald die Mischung völlig erstarrt ist, was $^1/_2$ bis 1 Stunde Zeit beansprucht, übergiesst man dieselbe mit 92 procentigem Alkohol, zerteilt sie möglichst durch Glasstab und Umschütteln, saugt ab, wäscht gut mit Alkohol nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Bei gut geleiteter Operation erhält man so das Cyanhydrin sofort als schneeweisse, nahezu chemisch reine Masse. Ist man zufällig verhindert, diese Reinigung der Substanz alsbald nach erfolgter Erstarrung vorzunehmen, so kann man durch energische Kühlung der Flaschen in Eis wenigstens für einige Stunden die sonst äusserst rasch beginnende und in wenigen

Minuten vollendete Zersetzung des Cyanhydrins hintanhalten. Im gereinigten Zustande verträgt dasselbe ganz gut monatelange Aufbewahrung über Schwefelsäure. Reines Lävulosecyanhydrin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure vollständig farblos auf. Die Ausbeute beträgt ca. 75 % vom Ausgangsmaterial

### Ueberführung des Cyanhydrins in die Säure.

Zum Zwecke der Verseifung werden am besten nur je 10 g. Cyanhydrin mit dem doppelten Gewichte an, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter, Salzsäure übergossen; das feingepulverte reine Hydrin löst sich bei einigem Schütteln leicht und beinahe farblos auf; nach 15 bis 30 Minuten ist eine fühlbare Erwärmung zu bemerken, die Lösung verändert kaum die Farbe (bei unreinem Hydrin tritt starke Dunkelfärbung ein); gleichzeitig beginnt eine massige Ausscheidung von Salmiak, so dass der Flascheninhalt zuletzt eine halbfeste Masse darstellt. Nach beendigter Salmiakausscheidung lässt man noch 2 Stunden stehen, nimmt den Inhalt mit dem gleichen Volumen Wasser auf und verdampft auf dem Wasserbad zum dünnen Syrup. Hiebei werden die Verunreinigungen, ganz besonders aber die regenerirte Lävulose, unter Abscheidung von Huminsubstanz zerstört. Nach Auflösung des Rückstandes in Wasser verdampft man abermals und wiederholt dies so lange, bis die Salzsäure möglichst entfernt ist. Schliesslich wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit überschüssigem Barythydrat versetzt und unter genügendem Ersatz des verdampften Wassers bei fleissigem Umrühren mehrmals eingedampft. Nach völliger Entfernung des Ammoniaks sättigt man mit Kohlensäure, entfärbt möglichst mit Tierkohle, fällt das Baryum aus heisser Lösung mit Schwefelsäure und endlich den geringen Rest der Salzsäure durch Silberoxyd. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Cyanhydrins entfernt man aus Billigkeitsrücksichten besser vorher die Hauptmenge der Salzsäure durch Bleicarbonat. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zum dicken Syrup verdampft, welcher nach Zusatz einer Spur von krystallisirtem Lävulosecarbonsäurelacton innerhalb weniger Stunden völlig erstarrt, ein Resultat, welches bei dem alten Verfahren erst nach wochenlangem Stehenlassen erzielt werden konnte. Um absolut

reines Lacton zu erhalten, zerreibt man das Rohprodukt mit starkem Alkohol, saugt ab und wäscht mit möglichst wenig Alkohol aus. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, erhält man so eine weisse leicht pulverisirbare Krystallmasse, welche sich beinahe als chemisch rein erwies:

0.2638 g enthielten . . . . g 0.0004 Asche.
0.3266 g Substanz lieferten 0.1676 g Wasser und 0.4734 g Kohlensäure.

| | Ber. für $C_7H_{12}O_7$ | Gef. |
|---|---|---|
| C | 40.38 % | 39.60 % |
| H | 5.77 % | 5.71 % |
| Asche | | 0.15 % |

Die Schmelzpunktsbestimmung ergab 126° C. (KILIANI fand 126 — 130° C.). Die wieder concentrirte Mutterlauge lieferte noch eine zweite und dritte Krystallisation; selbst der etwas dunkel gefärbte Rest erstarrte noch vollständig. Ich erhielt aus 260 g Cyanhydrin nach dem geschilderten Verfahren eine Ausbeute von 229 g Lacton gleich 88 % vom Ausgangsmaterial (109 g Lacton I. Qualität, 60 g II. Qualität und 60 g III. Qualität.[1])

[1]) Ueber diesen Theil der Arbeit wurde bereits Berichte XXIII449 kurz referirt..

## II. Derivate der Lävulosecarbonsäure.

### Phenylhydrazid der Lävulosecarbonsäure.

KILIANI[1]) machte 1887 die Beobachtung, dass das Doppellacton der Metazuckersäure mit grösster Leichtigkeit in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin in Reaktion tritt; gleichzeitig stellte MAQUENNE[2]) auf dieselbe Weise die Hydrazide der Zucker- und Schleimsäure dar. E. FISCHER und PASSMORE[3]) haben dann gezeigt, dass diese Reaktion bei den Säuren der Zuckergruppe einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Versetzt man eine 10procentige Lösung von reiner Lävulosecarbonsäure mit der äquivalenten Menge essigsauren Phenylhydrazins und erwärmt 1 Stunde im kochenden Wasserbade, so erhält man weder hiebei noch beim Erkalten und Stehenlassen eine Ausscheidung; erst nachdem man die filtrirte gelbe Lösung zum Syrup abgedampft hatte, zeigten sich nach kurzer Zeit einige Krystalle; nach mehreren Tagen war die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die auf Thon getrocknete und aus heissem Alkohol in Nadeln bis prismatischen stengeligen Krystallen umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 162° C. und zersetzt sich bei 188°. Zur Ausführung einer Elementaranalyse wurde das gepulverte, nicht rein weisse, Hydrazid über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.2722 g Substanz lieferten 0.1590 g Wasser und 0.4858 g Kohlensäure;

II. 0.2870 g bei 100° C. getrocknete Substanz lieferten bei 16.°2 C. und einem Barometerstand von 725.3 mm. . . . 23.8 ccm. Stickstoff.

| | Ber. für $C_7H_{12}O_7$. $C_6H_5N_2H_3$ | Gef. |
|---|---|---|
| C | 49.36 % | 48.68 % |
| H | 6.33 % | 6.46 % |
| N | 8.86 % | 8.56 %. |

---

[1]) Berichte XX2713

[2]) Bull. de la Société Chimique 1887 II721

[3]) Berichte XXII2728.

Diese Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, aber leicht löslich schon in kaltem Wasser; merkwürdiger Weise gibt sie die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid nicht in schwefelsaurer, sondern schon in wässriger Lösung. Wie schon oben erwähnt wurde, kann dieselbe bei Gegenwart grösserer Mengen an schmierigen Produkten wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht zur Isolirung von Lävulosecarbonsäure dienen.

### Einwirkung von Ammoniak auf Lävulosecarbonsäure.

FITTIG und seine Schüler[1]) haben durch ausgedehnte Untersuchungen dargelegt, dass die Lactone der einfachen Fettsäuren unter entsprechenden Bedingungen mit grösster Leichtigkeit unter Auflösung des Lactonringes die Bestandteile von Ammoniak anlagern und Amide der betreffenden Oxysäuren bilden. In ähnlicher Weise sollte sich auch das Lacton der Lävulosecarbonsäure und vielleicht ebenso das der isomeren Dextrosecarbonsäure verhalten.

Löst man reines Lävulosecarbonsäurelacton in möglichst wenig Wasser, übersättigt mit Ammoniak und setzt zur Lösung, so lange sie noch klar bleibt, Alkohol, so krystallisirt nach kurzem Stehen über Schwefelsäure eine Verbindung in schönen prismatischen Kryställchen aus; abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wurde sie direkt zur Analyse benützt. Das Pulver ist rein weiss.

I. 0.2708 g Substanz lieferten . . . 0.2298 g $PtCl_6(NH_4)_2$;

II. 0.1770 g Substanz lieferten . . . . 0.1424 g $PtCl_6(NH_4)_2$.

| | Ber. für $C_6H_{13}O_6.CONH_2$ | Ber. für $C_6H_{13}O_6.COONH_4$ | Gef. I. | Gef. II. |
|---|---|---|---|---|
| N | 6.22 % | 5.76 % | 5.33 % | 5.20 % |

Ein Versuch zur Ausführung einer Krystallwasserbestimmung führte zu keinem Resultat; selbst bei längerem Erwärmen auf 100° C. konnte nur eine geringe Gewichtsabnahme konstatirt werden; da sich gleichzeitig die Substanz etwas gelblich färbt, so scheint dieselbe von einer beginnenden Zersetzung herzurühren. Aus diesen Thatsachen folgt, dass also

[1]) Ann. 255 257.

ein wasserhaltiges Amid nicht vorliegen kann; dieselben lassen sich aber sehr gut durch die Existenz eines Ammoniumsalzes erklären. Die krystallisirte Verbindung ist in kaltem Wasser relativ schwer löslich, unlöslich in Alkohol, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in warmem Wasser; bei langsamer Verdunstung letzterer Lösung lassen sich kleine farblose Krystalle erhalten. Herr Prof. Dr. K. HAUSHOFER hatte die Freundlichkeit, darüber folgendes mitzuteilen:

»Prismatische Krystalle von annähernd rechtwinkligem Querschnitte; die Enden der Krystalle sind von je zwei domatischen Flächen gebildet, deren Kante jedoch weder einer der Flächen noch einer der Diagonalen des Prismas parallel liegt. Daraus muss man schliessen, dass die Krystalle, welche parallel der scheinbaren Prismenaxe auslöschen, dem monoklinen System angehören und in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch verlängert sind.«

### Einwirkung von Ammoniak auf Dextrosecarbonsäure.

Vergleichsweise habe ich auch das Verhalten des Dextrosecarbonsäurelactons gegen Ammoniak in nähere Untersuchung gezogen. Man löst dasselbe in wässrigem Alkohol, sättigt mit Ammoniak und lässt die überschüssige Base über Schwefelsäure verdunsten. Durch vorsichtiges Verdünnen mit starkem Alkohol erhält man nach kurzer Zeit eine beträchtliche Ausscheidung von farblosen Krystallen, die sich leicht absaugen und im Exsiccator über Schwefelsäure trocknen lassen. Eine direkt damit ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.2928 g Substanz lieferten . . . 0.1780 g Wasser und 0.3702 g Kohlensäure;

II. 0.3158 g Substanz lieferten . . . 0.2844 g $PtCl_6(NH_4)_2$.

| | Ber. für Ammoniumsalz: $C_7H_{17}O_8N$. | Gef. |
|---|---|---|
| C | 34.56 % | 34.48 % |
| H | 6.99 % | 6.76 % |
| N | 5.76 % | 5.70 % |

Aus der Mutterlauge lassen sich durch weitere Sättigung mit Ammoniak und Alkohol noch bedeutende Ausscheidungen an reiner Verbindung gewinnen. Dieselbe könnte also auch wieder Ammonsalz oder Amid plus Wasser sein; ihr Ver-

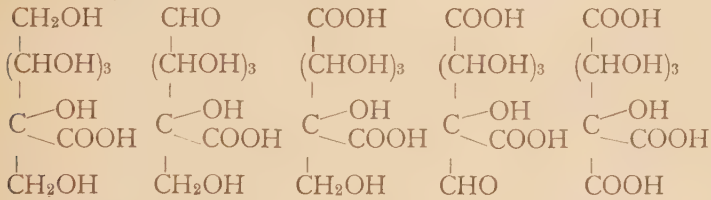
halten bei 100° C. spricht jedoch für die erstere Annahme. Die Substanz erleidet beim Erwärmen auf 100° fortwährend Gewichtsabnahme, sintert nach und nach unter allmäliger Bräunung zusammen. In Wasser ist sie schon in der Kälte äusserst leicht löslich. Herr Prof. Dr. K. HAUSHOFER hatte die Güte, über die Krystallform dieses Ammoniumsalzes folgendes mitzuteilen:

»Krystalle nicht messbar; annähernd rectanguläre flache Lamellen, nach der Längsrichtung durch feine Parallelstreifung ausgezeichnet; wahrscheinlich monoklin; im convergenten polarisirtem Lichte kommt auf der Tafelfläche das Axenbild einer optischen Axe in excentrischer aber symmetrischer Stellung zur Erscheinung.«

Die beiden geschilderten, wider Erwarten erhaltenen, Ammoniumsalze bieten, wie schon erwähnt, ein erhöhtes Interesse, da sie bis jetzt die einzigen Salze sind, welche von der Lävulose- und Dextrosecarbonsäure in krystallisirtem Zustand erhalten wurden.

## III. Oxydation der Lävulosecarbonsäure.

Besonders bemerkenswerte neue Thatsachen schien eine Oxydation der Lävulosecarbonsäure zur Folge zu haben. Letztere enthält nach ihrer sicher feststehenden Constitution zwei endständige Carbinolgruppen, welche nach unseren heutigen Erfahrungen ausserordentlich befähigt sind, sich durch gemässigte Oxydation mittelst Salpetersäure in Carboxyle zu verwandeln. Ich hatte nun die Absicht, letztere unter den verschiedensten Bedingungen auszuführen, um wo möglich auch Zwischenprodukte wie eine zweibasische Säure oder gar Aldehydsäuren[1]) zu isoliren:




Lävulosecrbnsre. eine 2bas. Sre. 3basische Säure.

Weitere Complicationen konnten sich noch ergeben durch das Auftreten von Lactonen, bzw. Lactonsäuren.

Wie KILIANI durch seine schönen Versuche in den isomeren Zuckerreihen bei Dextrose-,[2]) Arabinose-[3]) und Galaktosecarbonsäure[4]) gezeigt hat, verläuft hier die Oxydation glatt, ohne besondere Schwierigkeiten betreffs der Isolirung der zu erwartenden mehrbasischen Säure zu bieten.

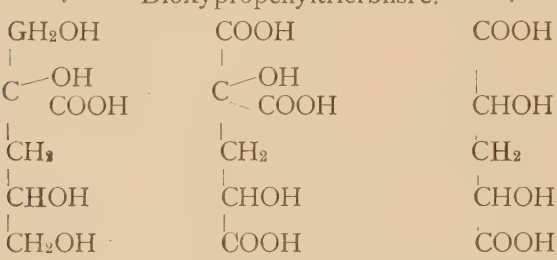
Aber nach analogen Versuchen KILIANI'S über das Isosaccharin, welches in Bezug auf die Constitution mit dem Lävulosecarbonsäurelacton grosse Aehnlichkeit besitzt, war es sehr unwahrscheinlich, die Oxydationsprodukte des letzteren auf einfache Weise isoliren zu können. KILIANI konnte aus dem Isosaccharin[5]) nur eine dreibasische nicht krystallisirende Säure erhalten, deren Baryum-, Strontium-, Bleisalze wie auch das neutrale Kalksalz wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur schwierig in krystallinischer Form herzustellen sind. Schon beim Erhitzen auf 100° erleidet sie eine teilweise Zersetzung

---

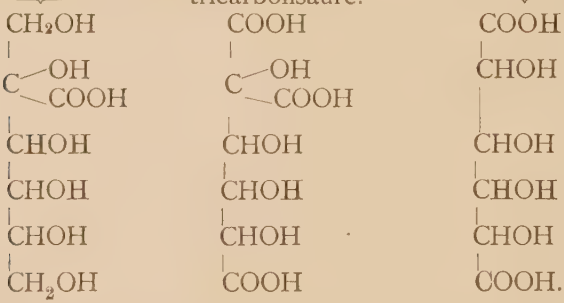
[1]) Analog KILIANI's Aldehydgalactonsäure: Ber. XXII 1385.
[2]) Berichte XIX 1916
[3]) Berichte XX 341
[4]) Berichte XXII 521
[5]) Berichte XVIII 681.

unter Abspaltung von Kohlensäure. Gleichwie aber diese Säure durch Erhitzen über 100° leicht Kohlensäure[1]) abspaltet, infolge der Bindung zweier Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, musste man auf ähnliche Weise aus der dreibasischen Säure, welche die Lävulosecarbonsäure liefern würde, eine Tetrahydroxyadipinsäure bekommen, welche ein neues Isomeres der Zucker-, Isozucker-, Metazucker-, Schleimsäure bilden oder gar mit einer der letzteren identisch sein müsste. Zur Erklärung der erwähnten Beziehungen mögen noch folgende Formeln dienen:

Isosaccharinsre. Dioxypropenyltricrbnsre. Dioxyglutarsre.



Lävulosecrbnsre. Tetrahydroxybutantricarbonsäure. Tetrahydroxyadipinsre.



**Versuche zur Gewinnung einer mehrbasischen Säure.**

Die Oxydation wurde anfangs mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 ausgeführt; auf je 10 g Lävulosecarbonsäure nahm ich die 1 $^1/_2$ fache Menge Salpetersäure; es tritt schon in der Kälte vollständige Lösung ein. Um die Reaktion in Gang zu bringen, musste die Temperatur des Wasser-

[1]) Berichte XVIII$_{2514}$.

bades, in welchem sich die Kölbchen mit der Substanz befanden, auf 40° C. gebracht werden. Die Einwirkung geht allmälig unter normaler Gasentwicklung vor sich; nach ca. 24 Stunden ist dieselbe beendet. In der Absicht, aus dem erkalteten Säuresyrup auf gewöhnlichem Wege das betreffende Kalksalz herzustellen, wurde derselbe in der 30fachen Menge Wasser gelöst, mit überschüssigem Calciumcarbonat $^1/_2$ Stunde lang gekocht und filtrirt; das Filtrat scheidet beim Concentriren eine geringe Menge braun gefarbten Kalksalzes ab. Da eine Probe von der Flüssigkeit beim Einengen zum Syrup ebenfalls keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, wurde aus der stark concentrirten Lösung das Kalksalz durch eine genügende Menge starken Alkohols gefällt. Das durch Auswaschen mit viel Alkohol vom Calciumnitrat befreite und auf Thonteller gut getrocknete Salz stellt ein amorphes gelbes Pulver dar. Eine Reinigung durch etwaige Umkrystallisation aus Wasser ist hier nicht möglich. Zur Säuregewinnung wurde die Zersetzung mit Oxalsäure ausgeführt, die Säurelösung dann auf dem Wasserbad sehr vorsichtig, zuletzt besser bei 60° C., concentrirt; die Farbe wird vollständig dunkel. Der Syrup konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Versuche, krystallisirte Alkalisalze herzustellen, führten ebenfalls zu keinem Resultat. Die meisten Schwer- und Erdalkalimetalle liefern mit der durch Tierkohle zum grössten Teil entfärbten Ammoniumsalzlösung amorphe Niederschläge, welche in Ueberschuss sowohl vom Reagens wie vom Ammoniumsalz löslich sind. Aussichten zur weiteren Verarbeitung schien das Kalksalz zu bieten, welches sich beim Kochen körnig ausscheidet. Sättigt man daher die zur Verfügung stehende Salzlösung mit Chlorcalcium, zuletzt in der Wärme, bis sich der immer entstehende Niederschlag gerade noch auflöst und lasst ruhig erkalten, so bekommt man binnen mehrerer Stunden eine gelbliche krystallinische Ausscheidung, bestehend aus Körnern, welche mitunter concentrische Streifung zeigen. Durch vorsichtiges Lösen in möglichst wenig Salzsäure, Entfärben mit Tierkohle und Sättigung der Lösung mit Ammoniak konnte das Produkt leicht als weisse krystallisirte Masse erhalten werden.

Eine Abkürzung dieser etwas umständlichen Verarbeitung erzielte ich durch direkte Behandlung der Reaktionsflüssigkeit

mit Aether; mittelst ca. 20 maligem Ausschütteln kann man die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure vollständig entfernen; gleichzeitig wird auch die überschüssige Salpetersäure beseitigt. Eine weitere Verbesserung wurde ausgeführt durch Ersatz des Ammoniaks mit Kali- oder Natronhydrat; die Lösung letzterer Salze zeigten sich beim Erwärmen und Concentriren auf dem Wasserbad relativ sehr beständig.

Versuche, aus der rohen Säure direkt saure Kalksalze darzustellen, die sich vielleicht zur Isolirung besser eigneten, führten zu keinem Resultat. Auch die Abscheidung des Kalksalzes aus der rohen Säure mittelst essigsaurem Calcium bietet keinen Vorteil, obgleich man dabei bei grösserer Verdünnung ein verhältnissmässig reines Produkt bekommt. Endlich habe ich auch gefunden, dass Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 gegen concentrirte unbedingt den Vorzug verdient.

Nach den gemachten Erfahrungen stellt man die Säure am besten auf folgende Weise dar:

**Darstellung der dreibasischen Säure, $C_7H_{10}O_{10}$.**

Man löst je 10 g reine Lävulosecarbonsäure in 20 g verd. Salpetersäure (1.2) in Kölbchen, welche im Wasserbad auf 40° C. erwärmt werden. Die Oxydation geht langsam unter ruhiger Gasentwicklung vor sich und ist nach ca. 24 Stunden vollständig beendet. Die Flüssigkeit wird dann ungefähr 10 Stunden auf vollem Wasserbad bei 60 bis 70° C. erwärmt, um die Salpetersäure möglichst abzutreiben; hiebei ist besonders darauf zu achten, dass die erfolgende weitere Oxydation nicht zu stürmisch wird; fortwährender Ersatz des verdampfenden Wassers ist unbedingt nötig. Die erkaltete syrupöse Flüssigkeit ist bei vorsichtiger Ausführung vollständig farblos, riecht nur wenig nach salpetriger Säure und enthält kleine Mengen von krystallisirter Oxalsäure ausgeschieden. Man nimmt den Syrup mit der doppelten Menge Wasser auf und schüttelt so lange mit Aether aus, bis sich in einer Probe des Schüttelathers keine Oxalsäure mehr nachweisen lässt; gewöhnlich ist dann auch die Salpetersäure vollständig entfernt. Die Säurelösung wird nun vorsichtig mit Kalilauge neutralisirt, um soviel als möglich jede Färbung zu vermeiden. Darauf sättigt man mit Chlorcalciumlösung (1:10) in der Kälte, fährt damit bei behutsamem Erwärmen auf dem Wasser-

bad fort, so lange sich der entstehende Niederschlag noch vollständig löst. Hiebei ist aber sorgsamst darauf zu achten, dass die Flüssigkeit vollständig neutral reagirt, da bei der schwächsten Rötung von Lakmuspapier beim Erwärmen Zersetzung unter bedeutender Gasentwicklung zu bemerken ist. Jeder Überschuss von Chlorcalcium, infolge dessen zu viel Kalksalz in Lösung gehalten würde, ist zu vermeiden. Erst wenn die Mutterlauge bei vollständig neutraler Reaktion mit Chlorcalcium keine Fällung mehr gibt, kann sie concentrirt werden; die Farbe wird immer dunkler. Die krystallinischen Ausscheidungen, immer binnen 3- bis 4stündigen Stehens der erkalteten Lösung erhalten, sind anfangs nur schwach gelb gefärbt; die letzten Krystallisationen werden entsprechend der Färbung ihrer Mutterlauge dunkler und schlechter. Man erhält dabei 20 bis 30 % rohes Kalksalz von reiner Lävulosecarbonsäure.

Das Umkrystallisiren wird am besten in der Weise bewerkstelligt, dass man das auf Thon getrocknete Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst und diese Lösung mit Tierkohle vollständig entfärbt. Darauf wird dieselbe in der Kälte mit einer Lösung von essigsaurem Natrium (1:10) versetzt, bis eine Spur von bleibendem Niederschlag entsteht; erwärmt man dann vorsichtig auf dem Wasserbad, so kann beträchtlich mehr essigsaures Natrium zugesetzt werden, ohne dass ein Niederschlag sich bildet. Erkaltet scheidet sich binnen 3 bis 4 Stunden das neutrale Kalksalz in krystallinischen Massen — Kügelchen bis gut ausgebildete kleine Kryställchen —, zuweilen als harte Kruste aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Sättigung noch mehrere Krystallisationen. Man thut gut, so concentrirt als möglich zu arbeiten, da durch das Verdampfen grosser Mengen an Mutterlauge ein schlechtes Produkt erhalten wird und auch die Ausbeute sich noch ungünstiger gestaltet. Durch vorsichtiges zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man ein reinweisses Produkt, welches durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird und dann direkt zur Analyse geeignet ist.

I. 0.3246 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0.0484 g Wasser;

II. 0.3246 g lufttrockene Substanz lieferten 0.0748 g CaO.

| | Ber. für $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3+6H_2O$ | Gef. |
|---|---|---|
| $H_2O$ . . . | 14.80 % | 14.91 % |
| CaO . . . | 23.02 % | 23.04 % |

Dieser Analyse zufolge liegt also das **neutrale Kalksalz** einer dreibasischen Säure vor. Nur vollständig reines krystallisirtes Salz entspricht genau dieser Zusammensetzung. Aus stark verdünnter Lösung des Kalisalzes, welche mit Chlorcalcium keine Fällung mehr gibt, schied sich das Calciumsalz binnen 2 bis 3 Tagen in grossen farblosen, aus einem Aggregat von Prismen bestehenden, Krystallen ab.

Zur Darstellung der dreibasischen Säure wird das feingepulverte Kalksalz in einem Fläschchen mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure (1:10) übergossen und zur Erleichterung der Zersetzung tüchtig geschüttelt; zur vollständigen Abscheidung des Calciums als Calciumsulfat setzt man dann noch die gleiche Menge starken Alkohols zu. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und gut mit Alkohol ausgewaschen, die alkoholische Lösung der Säure im Vacuum über Schwefelsäure zum Syrup eingeengt. Bei Verwendung kleiner Mengen reinen Kalksalzes krystallisirte der Syrup mit grösster Leichtigkeit in mit blossem Auge sichtbaren farblosen Tafeln, welche durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure weiss und undurchsichtig werden; schnell getrocknet und gepulvert, nahm die Säure schon nach kurzer Zeit konstantes Gewicht an, welches sich auch im Vacuum kaum verminderte. Vorsichtiges weiteres Trocknen bei 100° C. ergab nur eine geringe Gewichtsabnahme; schon nach 30 Minuten blieb dasselbe konstant; die Substanz blieb dabei vollständig weiss.

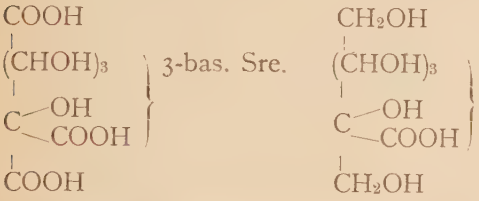
I. 0.1784 g bei 100° getrocknete Säure lieferten . . . 0.2159 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

| | Ber. für $C_7H_{10}O_{10}$ | Gef. |
|---|---|---|
| C . . | 33.07 % | 33.02 % |
| H . . | 3.94 % | 4.21 %. |

II. 0.1280 g Säure brauchten bei einer Titration 13.6ccm. Kalilauge (Gehalt: 100 ccm. . . . . 0.6473 g KOH).

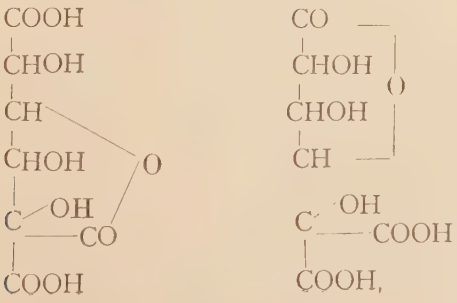
| Ber für die dreibasische Säure. | Gef. |
|---|---|
| 13.2 ccm. . . . . | 13.6 ccm. |

Diesen Versuchen zufolge liegt daher eine dreibasische Säure vor, die nach ihrer Darstellung folgende Constitution besitzen müsste:




Man könnte sie zweckmässig **Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure** nennen. Dieselbe sintert bei ca. 140° C. sichtbar zusammen; bei 146—147° C. tritt vollständige Schmelzung ein. Zersetzung konnte hiebei nicht bemerkt werden; die erkalteten Schmelzröhrchen liessen aber sehr deutliche Absonderungen von Wassertröpfchen erkennen. Der hohe Schmelzpunkt sowie die grosse Beständigkeit bei demselben überraschte um so mehr, da, wie bei der weiter oben erwähnten ähnlich zusammengesetzten Dioxypropenyltricarbonsäure (leicht zersetzlich), zwei Carboxyle an einem Kohlenstoffatom gebunden sind und ausserdem die wässerige Lösung von einfach saurem Alkalisalz sehr unbeständig ist (ebenso die rohe Säure). Es scheint eben bei Schmelzung dieser dreibasischen Säure eines der beiden Carboxyle mit einer Carbonylgruppe zu reagiren und unter Wasseraustritt, der ja mit Leichtigkeit konstatirt werden konnte, Lactonringbildung stattzufinden.

Die Säure scheint übrigens in einer zweiten Modifikation, vielleicht in Form eines Lactons zu existiren:



Bei Verarbeitung grösserer Mengen Kalksalz konnte ich nämlich, trotz aller Bemühungen, diese Säure nicht mehr in den kompakten harten durchsichtigen Krystallen erhalten. Der Säuresyrup krystallisirte nur sehr schwierig, erstarrte endlich über Schwefelsäure zu einer weichen weissen Masse, bestehend aus feinen langen oft drusenartig angeordneten Nädelchen, die in viel Mutterlauge eingelagert sind. Es gelang nicht, diese Krystalle durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit starkem Alkohol vollständig von der Mutterlauge zu befreien, da sie eben selbst in letzterem sehr leicht löslich sind.

Versuche, aus dieser Säure Alkalisalze darzustellen, führten zu dem Schlusse, dass hier eine Lactonsäure vorliegen müsse; schon verhältnissmässig wenige Tropfen Alkali bewirkten neutrale Reaktion, aber nach kurzer Zeit reagirte die Lösung schon wieder stark sauer; erst durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad und immerwährendes Neutralisiren gelingt es, die Lactonbindung zu lösen und die Säure vollständig mit Alkali zu sättigen. Ich machte ausserdem die Beobachtung, dass verdünnte wässrige Lösung zum grössten Teil die freie dreibasische Säure und nur wenig Lactonsäure enthält.

**Einfach saures Kaliumsalz der Tetrahydroxybutantricarbonsäure, $C_7H_8O_{10}K_2$.**

Beim Verdunsten einer wässrigen Lösung von reiner Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure, von der $^2/_3$ genau mit Kalilauge neutralisirt sind, im Vacuum über Schwefelsäure zum dünnen Syrup, krystallisirt dieselbe vollständig in schönen grossen prismatischen Krystallen. Löst man die letzteren in wenig Wasser und sättigt die Lösung mit Alkohol, so tritt schnell Erstarrung ein; die weisse Krystallmasse besteht aus mikroskopischen scharf ausgebildeten schiefen Prismen; daneben kann man noch schöne Drusen von linsenartigen Formen bemerken. Abgesaugt und getrocknet, nimmt dieses Salz erst nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure konstantes Gewicht an.

I. 0.2906 g im Vacuum getrocknetes Salz verloren bei 100° . . . 0.023 g Wasser;

II. 0.1882 g Substanz lieferten . . . 0.0780 g Chlorkalium·

| Ber. für | Gef. |
|---|---|
| $2(C_7H_8O_{10}K_2).3H_2O$ | |
| $H_2O$ . . 7.57% | . . . . 7.91% |
| K . . 21.84% | . . . . 21.70% |

Bei Darstellung desselben Kaliumsalzes aus der schwer krystallisirenden 2. Modifikation der Tetrahydroxybutantricarbonsäure erhielt ich einen Syrup, der in tafelartigen Krystallen erstarrte. Die erhaltenen Zahlenwerte zeigten ein krystallwasserfreies Salz an, das aber selbst im Vacuum noch hartnäckig etwas Wasser zurückhält.

### Zweifach saures Kaliumsalz, $C_7H_9O_{10}K$.

Das zweifach saure Kaliumsalz, hergestellt aus reiner dreibasischer Säure, krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen durchsichtigen farblosen Tafeln; eine mit Alkohol gesättigte Lösung erstarrt ebenfalls rasch zu mikroskopischen scharf ausgebildeten schiefen Prismen.

Wird eine neutrale Kalisalzlösung mit Essigsäure gesättigt, so scheiden sich ebenfalls scharfe schiefe Prismen aus. Leider konnte ich wegen Mangel an Material die beiden letzteren Salze nicht mehr näher untersuchen. Ein krystallisirtes neutrales Kaliumsalz habe ich nicht erhalten.

### Neutrales Cadmiumsalz, $(C_7H_7O_{10})_2Cd_3$.

Setzt man zu einer neutralen Kaliumsalzlösung einen Tropfen Essigsäure und sättigt in der Wärme mit Cadmiumnitrat, so entsteht fast augenblicklich eine weisse Ausscheidung, welche aus, zu schönen Drusen vereinten, derben Krystallnädelchen besteht. Die abgesaugte, an der Luft getrocknete Substanz wurde direkt zur Analyse benützt:

I. 0.1530 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° . . . 0.0204 g Wasser;

II. 0.1366 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten . . 0.0699 g Schwefelcadmium.

| Ber. für | Gef. |
|---|---|
| $(C_7H_7O_{10})_2Cd_3.7H_2O$ | |
| $H_2O$ . . 13.07% | . . . . 13.33% |
| Ber. für | Gef. |
| $(C_7H_7O_{10})_2Cd_3$ | |
| Cd . . 40.09% | . . . . 39.82%. |

### Zinksalz, $(C_7H_7O_{10})_2Zn_3$.

Das auf gleiche Weise erhaltene Zinksalz krystallisirt ebenfalls sehr gut in mikroskopischen derben nicht scharf ausgebildeten Prismen. Ausserdem konnte ich noch das Strontiumsalz krystallisirt erhalten. Baryum- und Bleisalz lassen sich nur als krystallinische weisse Krusten bekommen.

### Phenylhydrazinverbindung der Tetrahydroxybutantricarbonsäure.

Erhitzt man eine verdünnte wässrige Lösung der Tetrahydroxybutantricarbonsäure (1:10) mit je der doppelten Menge Phenylhydrazin und 50prozentige Essigsäure im Wasserbad, so ist selbst nach 1 Stunde keine Ausscheidung an Hydrazid zu bemerken. Erwärmt man aber die Lösung auf dem Wasserbad in offener Schale, so erstarrt dieselbe nach kurzer Zeit zu einer voluminösen gelben Masse, die aus lauter feinen langen, teilweise zu Büscheln vereinigten, Nädelchen besteht. Abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol nachgewaschen, erhält man dieselbe fast weiss. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration nochmals eine Abscheidung. Ausbeute beträgt ca. 50 % vom Ausgangsmaterial. Dieses Hydrazid ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigsäure; in heissem Wasser und heissem Alkohol löst es sich nur sehr schwierig unter teilweiser Zersetzung auf; mit kochender 50prozentiger Essigsäure geht die Lösung etwas leichter vor sich: das Rohprodukt kann aus der 40fachen Menge kochender Essigsäure umkrystallisirt werden; das Hydrazid scheidet sich beim Erkalten in schönen feinen langen zu Büscheln vereinten Nadeln und dünnen Prismen aus.

I. 0.1425 g über Schwefelsäure getrocknete, nicht umkrystallisirte Substanz lieferten bei 22.$^0$8 C. und 723 mm Barometerstand . . . . 17.0 ccm Stickstoff;

II. 0.1570 g getrocknete, aus Essigsäure umkrystallisirte Substanz lieferten bei 22$^0$ C. und 722 mm Barometerstand 17.8 ccm N.

| Ber. für. | Gef. | |
|---|---|---|
| $C_7H_8O_8$. $(HN.NHC_6H_5)_2$ | I. | II. |
| N . . . 12.90 % | . . 12.75 % | . . . 12.20 %. |

Diesen Analysen zufolge sind daher nur zwei Phenylhydrazingruppen in das Säuremolekül eingetreten. Ein Versuch, das Hydrazid mit Alkali zu titriren, scheint anzudeuten, dass auch das letzte Carboxyl nicht frei ist, sondern sich vielleicht an einer ringförmigen Bindung beteiligt; es wurde in der Kälte nicht ein Tropfen Alkali aufgenommen. Das Hydrazid löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schöner violetter Farbe. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden; bei 200° C. tritt leichte Bräunung ein, die Masse sintert zusammen; selbst bei 240° konnte keine Schmelzung bemerkt werden; es bleibt eine spröde schwarze kohlige Masse zurück.

**Versuche, durch Zersetzung Kohlensäure abzuspalten.**

Wie schon oben erwähnt wurde, besitzt die freie gut krystallisirte dreibasische Säure bei ihrem hohen Schmelzpunkt eine grosse Beständigkeit. Da mir dieselbe in grösseren Mengen nicht zur Verfügung stand, musste ich zu entsprechenden Versuchen die schlechter krystallisirende (Lactonsäure?) Säure benützen. Dieselben wurden in kleinen Reagensröhrchen ausgeführt, Da die verwendete Säure viel Mutterlauge enthielt, trat schon unter 100° Schmelzung ein.

Im kochenden Wasserbad konnte keine Veränderung oder Zersetzung bemerkt werden. Beim Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 115 bis 120° C. trat nur geringe Kohlensäureentwicklung ein (Barytwasser wurde getrübt), der Syrup war erst nach einer halben Stunde hellrot gefärbt. Selbst Steigerung der Temperatur auf 140° und darüber bewirkte keine besonders stärkere Zersetzung. Die Schmelzprodukte in Alkohol oder Wasser gelöst, krystallisirten selbst nach Wochen nicht. Mit Phenylhydrazin lieferten sie in bedeutender Menge nur das Hydrazid der dreibasischen Säure. Eine mit Alkali neutralisirte Probe lieferte mit grösster Leichtigkeit mittelst Chlorcalciumlösung und eines Tropfens Essigsäure ein krystallisirtes Kalksalz, das mit dem der dreibasischen Säure ebenfalls grosse Ähnlichkeit besitzt.

Die Neutralisation mit Alkali lässt sich nur schwierig ausführen, da immer wieder saure Reaktion eintritt; beim Erhitzen auf dem Wasserbad zeigt sich die Lösung hiebei sehr beständig. Concentrirt man eine Lösung, von der nur die

Hälfte mit Kalilauge neutralisirt wurde, auf dem Wasserbad zum dünnen Syrup, so scheiden sich nach einigem Stehen schiefe prismatische Krystalle ab, welche mit Bezug auf Krystallform, Löslichkeit, Art der Umkrystallisation durch Alkokol aus wässriger Lösung den sauren Kaliumsalzen der Tetrahydroxybutantricarbonsäure sehr ähnlich sind. Dasselbe Salz scheint erhalten zu werden, wenn man die vollständig mit Kalilauge neutralisirte Säurelösung mit Essigsäure ansäuert und zum Syrup verdunstet.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure im Gegensatz zu den anfangs geäusserten Vermutungen sogar eine sehr beständige Säure ist; durch einfaches Erhitzen auf ihrem hohen Schmelzpunkt und darüber hinaus gelingt es nicht, grössere Mengen von Kohlensäure abzuspalten. Es gelang mir nicht, in dem Schmelzprodukt Zucker-, Isozucker-, Metazucker- oder Schleimsäure nachzuweisen.

Es scheint auch sehr unwahrscheinlich, diese Säuren durch Zersetzung aus der Tetrahydroxybutantricarbonsäure zu gewinnen, da deren Schmelz- beziehungsweise Zersetzungstemperaturen wenigstens teilweise nicht viel höher wie diejenige der letzteren liegen.

---

Anmerkung: Orientirende Versuche mit Isozuckersäure, die bekanntlich kein Lacton bildet, ergaben, dass dieselbe mit essigsaurem Phenylhydrazin selbst beim Eindampfen kein Hydrazid liefert.

## Kurze Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

I. Die Lävulosecarbonsäure kann nicht nach der einfachen Methode dargestellt werden, welche bei Dextrose-, Arabinosecarbonsäure mit so gutem Erfolge anwendbar ist.

II. Man muss vielmehr das Cyanhydrin zuerst isoliren und dieses dann mit rauchender Salzsäure verseifen.

III. Es ist überflüssig, die hiebei hereingebrachte Salzsäure direkt durch Metalloxyde auszuscheiden; man kann die Hauptmenge derselben durch einfaches Abdampfen auf dem Wasserbad entfernen; gleichzeitig werden dadurch begleitende Verunreinigungen unter Zersetzung als unlösliche Huminsubstanz abgeschieden.

IV. Die Lävulosecarbonsäure gibt ein in Wasser leicht lösliches Phenylhydrazid und ein gut krystallisirtes Ammoniumsalz; beide Derivate können aber zur Vereinfachung der Säuredarstellung nicht benützt werden.

V. Durch Oxydation der Lävulosecarbonsäure mit Salpetersäure kann man eine krystallisirte dreibasische Säure, Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure, erhalten.

VI. Letztere scheint noch in einer zweiten Modifikation vorzukommen, welche schlecht krystallisirt und ihren Eigenschaften zufolge als Lactonsäure angesehen werden muss.

VII. Die Tetrahydroxy-n-butantricarbonsäure liefert ausser einem Phenylhydrazinderivat noch verschiedene gut krystallisirte Salze; von diesen wurde das einfachsaure Kaliumsalz, $C_7H_8O_{10}K_2$, das neutrale Calciumsalz, $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3$, und das Cadmiumsalz, $(C_7H_7O_{10})_2Cd_3$, analysirt.

VIII. Bei Erhitzung der Tetrahydroxybutantricarbonsäure auf 100—140° wird, im Vergleich zu der theoretischen Menge, nur wenig Kohlensäure abgespalten; die hiebei voraussichtlich entstehende zweibasische, mit der Zuckersäure isomere, Säure konnte nicht isolirt werden; es dürfte dies überhaupt kaum gelingen, weil die Zersetzungstemperatur der zu erwartenden Säure zu nahe an ihrer Bildungstemperatur liegt.